

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-086110

(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl.

C08F 4/40

C08F 2/22

C08F236/12

(21)Application number : 03-276201

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1991

(72)Inventor : OZAWA YUTAKA

(54) PRODUCTION OF LATEX

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a latex having a high mol.wt. and a low coagulate content through emulsion polymerization, to maintain catalytic activity throughout the polymerization, and to enable the polymerization to be conducted at a constant rate and temp.

CONSTITUTION: A conjugated diene monomer such as 1,3-butadiene is polymerized with an ethylenic nitrile monomer such as acrylonitrile and other copolymerizable monomer(s) such as methacrylic acid, methyl acrylate, etc., by emulsion polymerization using a polymerization initiator comprising a peroxide having a 10-hr half-life temp. of 130° C or higher, such as 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide or t-butyl hydroperoxide, and a reducing agent such as sodium methanesulfonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2697410

[Date of registration] 19.09.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the latex characterized by the temperature for obtaining half-life 10 hours carrying out the emulsion polymerization of the monomer using the polymerization initiator containing a peroxide and a reducing agent 130 degrees C or more.

[Claim 2] a monomer — (A) conjugated-diene monomer or (B) ethylene nature unsaturation nitril monomer, and (C) — the manufacture method of the latex according to claim 1 characterized by being the mixture of monomer ** of others in which these and copolymerization are possible

[Claim 3] The manufacture method of the latex according to claim 1 characterized by a monomer being the mixture of (A) conjugated-diene monomer or (B) ethylene nature unsaturation nitril monomer, and (D) ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid monomer **.

[Translation done.]

= US 5367160

JP 268410

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86110

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 4/40 | M E X | 8016-4 J | | |
| 2/22 | M B L | 7442-4 J | | |
| 236/12 | M P F | 8416-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-276201 | (71)出願人 | 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)9月30日 | (72)発明者 | 小澤 豊 東京都杉並区本天沼三丁目7番2号 |

(54)【発明の名称】 ラテックスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 乳化重合する際に、重合反応初期から終了まで触媒活性が持続し、一定の重合速度、重合温度で重合でき、しかも高分子量でゲルが少ないラテックスの製造方法を提供する。

【構成】 1, 3-ブタジエンなどの共役ジエン単量体、アクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリル単量体、及びメタクリル酸、アクリル酸メチルなどの共重合可能なその他の単量体を、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、1-ブチルヒドロパーオキシドなどの半減期10時間を得るための温度が130℃以上の過酸化物とメタンスルホン酸ナトリウムなどの還元剤とを含有する重合開始剤で乳化重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半減期10時間を得るための温度が130℃以上の過酸化剤と還元剤とを含有する重合開始剤を用いて単量体を乳化重合することを特徴とするラテックスの製造方法。

【請求項2】 単量体が(A)共役ジエン単量体又は(B)エチレン性不飽和ニトリル単量体、及び(C)これらと共重合可能なその他の単量体、の混合物であることを特徴とする請求項1記載のラテックスの製造方法。

【請求項3】 単量体が(A)共役ジエン単量体又は(B)エチレン性不飽和ニトリル単量体、及び(D)エチレン性不飽和カルボン酸単量体、の混合物であることを特徴とする請求項1記載のラテックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラテックスの製造方法に関し、さらに詳しくは重合反応の安定性が高く、高分子量でゲルの少ないラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、乳化重合に用いられる重合開始剤としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の過酸化剤を用いた重合開始剤が知られている。しかし、30℃以下の低温重合では触媒活性が得られず、重合することができないという問題点を持っていた。クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、メチルシクロヘキシルハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド等の油溶性の過酸化剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤が知られている。このレドックス系重合開始剤を用いると30℃以下の低温重合でも触媒活性を示し、初期重合速度が高いのであるが、重合途中で触媒活性が失われてしまい、触媒を追加添加しなければならず、そのために重合温度、重合速度などが不安定になり、高分子量でゲルが少ないラテックスを得ることは困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、重合反応初期から終了まで触媒活性が持続し、一定の重合速度、重合温度で重合でき、しかも高分子量でゲルが少ないラテックスの製造方法を提供することにある。本発明者らはこの目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の過酸化剤を含有する重合開始剤を用いることによって、前記目的が達成されることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、半減期10時間を得るための温度が130℃以上の過酸化剤と還元剤とを含有する重合開始剤を用いて乳化重合するラテックスの製造方法が提供される。本発明は、どのような単量体にも適用することができるが、

2

(A)共役ジエン単量体又は(B)エチレン性不飽和ニトリル単量体、及び(C)これらと共重合可能なその他の単量体、の混合物に好適に使用できる。特に、(A)共役ジエン単量体又は(B)エチレン性不飽和ニトリル単量体、及び(D)エチレン性不飽和カルボン酸単量体、の混合物に最も好適に使用できる。

【0005】(共役ジエン単量体)本発明に用いられる(A)共役ジエン単量体は、ラジカル重合反応性のあるものであれば特に限定されるものではない。共役ジエン単量体の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。

【0006】(エチレン性不飽和ニトリル単量体)本発明に用いられる(B)エチレン性不飽和ニトリル単量体は、1分子中に重合可能な不飽和結合とニトリル基とを併有するものであればよく、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等を挙げることができる。

【0007】(共重合可能なその他の単量体)本発明においては、必要に応じて、(C)共役ジエン単量体又はエチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能なその他の単量体を用いることができる。共重合可能なその他の単量体は、分子中に重合可能な不飽和結合を有するものであればよく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体及びその塩；アクリルアミド、プロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、イタコン酸モノエチル、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸エチル、マレイン酸モノ2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルアクリレート、2-スルホプロピルメタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメ

チロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；スチレン、アルキルスチレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族単量体；フルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；ビニルピリジン；ビニルノルボネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン単量体；などを挙げることができる。

【0008】本発明において、これらの単量体を組み合わせて用いる場合には、その種類、比率は、目的・用途に応じて適宜選べばよく、例えば、（A）共役ジエン単量体、（B）エチレン性不飽和ニトリル単量体及び

（D）エチレン性不飽和カルボン酸単量体を組み合わせる場合には、通常、全単量体に対して（A）共役ジエン単量体は30～95重量%、好ましくは35～85重量%であり、（B）エチレン性不飽和ニトリル単量体は1～55重量%、好ましくは10～50重量%であり、

（D）エチレン性不飽和カルボン酸単量体は0.001～20重量%、好ましくは0.1～15重量%である。

【0009】（重合開始剤）本発明に用いられる重合開始剤は過酸化物と還元剤とを含有するものである。本発明に用いられる過酸化物は、半減期10時間を得るための温度が130℃以上の過酸化物であれば特に限定されず、例えばト-ブチルハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド等の脂肪族系過酸化物を挙げることができる。特に、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドを用いるのが好ましい。

【0010】本発明に用いられる過酸化物の使用量は、前述の単量体の総重量に対して、通常0.001～0.3重量%である。0.001重量%より少ない場合には、重合反応が遅くなりすぎ、実用的でない。0.3重量%より多い場合には、重合反応が速すぎて、重合速度の制御が困難になる。

【0011】本発明に用いられる還元剤は、レドックス系で通常用いられる還元剤であれば特に限定されるものではない。かかる還元剤としては、例えば、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを有する化合物、タタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸類、ジメチルアニリン等のアミン類などが挙げられる。これらは1種又は2種以上の組合せで用いることができる。

【0012】本発明に用いられる過酸化物と還元剤との比率は、還元剤によって若干異なるが、重量基準で（過酸化物／還元剤）＝0.1～30、好ましくは0.3～20である。

【0013】（乳化剤）本発明で用いられる乳化剤は、乳化重合に通常使用されるものであればよく、例えば、

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン系乳化剤；ミリスチミン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、アルキルアリルスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸等のアニオン系乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第4級アンモニウム塩等のカチオン系乳化剤； α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の二重結合を含む共重合性乳化剤などを挙げることができる。

【0014】乳化剤の使用量は特に制限されないが、単量体の総重量に対して、通常0.1～9.0重量%、好ましくは0.5～6.0重量%である。

【0015】（水性媒体）水性媒体としては、通常、水が用いられ、その量は、単量体の総重量に対して通常80～250重量%、好ましくは90～170重量%である。水性媒体が80重量%より少ない場合には、ラテックスの粒子が凝集しやすくなる。また250重量%を超える場合には、生成ラテックスの濃縮時間などに時間がかかり生産性が低くなる。

【0016】（製造方法）本発明の製造方法は、通常、重合方法で行うことができ、重合反応器の形式は、回分式、半回分式又は連続式のいずれの形式の重合反応器でもよい。

【0017】本発明の製造方法において、重合温度は水性媒体の融点より高い温度であれば特に限定されないが、40℃以下の低温で行うことが重合反応の安定性の点から好ましい。重合温度が40℃より高くなると重合速度が非常に速くなり、除熱が不足すると、暴走反応を起こし制御が難しくなる。

【0018】なお、本発明の製造方法では、必要に応じて分子量調節剤、粒径調整剤、老化防止剤、キレート化剤及び酸素捕捉剤等の重合副資材を添加することができる。

【0019】

【発明の効果】かくして本発明によれば、重合反応初期から終了まで触媒活性が持続し、ほぼ一定の重合速度、重合温度で重合でき、しかも高分子量でゲルが少ないラテックスを得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、本発明は実施例に記載されたものに限られるものではない。実施例中の部及び%は特に断わりのない限り、重量基準である。

【0021】（評価方法）重合率は、単量体が重合によ

って消費された割合で表し、単位時間あたりの重合率の変化が重合速度である。重合率を求めるには、先ず、ラテックスを重合反応器から少量抜き出し、抜き出したラテックスの重量 W_{11} を測定する。次に、そのラテックスをスチームで熱して、水及び未反応単量体を蒸発させ、固形分を得る。この固形分の重量 W_3 を測定する。 W_{11} から W_3 を引いた値と、重合開始前に仕込んだ単量体、水などの重量から、重合によって消費された単量体の重量を求め、重合率を計算した。

【0022】ゲルの割合は、ラテックス固形分中のゲルの割合を百分率で表したものである。ゲルの割合を求めるには、先ず、ラテックスをスチームで熱して得られる固形分を恒量になるまで105℃で減圧乾燥し、そのときの重量 W_1 を測定する。次に、その固形分(約0.1~0.3g)をシクロヘキサノン100ml中に20時間浸漬した後、140 μ mのステンレス金網で濾過する。そして、金網に残ったゲルを恒量になるまで105℃で減圧乾燥した後、ゲルの重量 W_0 を測定し、 W_0 と W_1 とからゲルの割合を計算した。

【0023】分子量は、ラテックスをテトラヒドロフランに溶解し、その溶液をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(キャリアー液:テトラヒドロフラン)で測定した。その測定結果と、標準ポリスチレン(分子量既知)のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる測定値との対応関係から平均分子量を求めた。

【0024】実施例1~6

重合反応容器中に水、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、メタクリル酸、乳化剤(ワロラートu:東振化学社製品;エマルゲン-120:花王社製品)、及び分子

量調節剤(トードデシルメルカプタン)を仕込み攪拌し乳化状態にした後、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド(以下、TMBとい

【0025】実施例7

メタクリル酸の代わりにアクリル酸メチルを用いた他は実施例1と同じ方法でラテックスを得た。重合開始剤添加後の経過時間毎の重合率、最終生成ラテックスの分子量及びゲルの割合の測定結果を表1に示す。

【0026】実施例8

TMBの代わりにt-ブチルヒドロパーオキサイド(以下、BHPという。)を用いた他は実施例1と同じ方法でラテックスを得た。重合開始剤添加後の経過時間毎の重合率、最終生成ラテックスの分子量及びゲルの割合の測定結果を表1に示す。

【0027】比較例1

TMBの代わりにジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド(以下、DIPという。)を用いた他は実施例1と同じ方法でラテックスを得た。重合開始剤添加後の経過時間毎の重合率、最終生成ラテックスの分子量及びゲルの割合の測定結果を表1に示す。

【0028】比較例2

TMBの代わりにDIPを用いた他は実施例7と同じ方法でラテックスを得た。重合開始剤添加後の経過時間毎の重合率、最終生成ラテックスの分子量及びゲルの割合の測定結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比 較 例 | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 |
| (配合) | | | | | | | | | | |
| 水 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| アクリロニトリル | 40.0 | 10.5 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 1,3-ブタジエン | 54.5 | 84.0 | 57.5 | 51.0 | 54.5 | 54.5 | 54.5 | 54.5 | 54.5 | 54.5 |
| メタクリル酸 | 5.5 | 5.5 | 2.5 | 9.0 | 5.5 | 5.5 | 0.0 | 5.5 | 5.5 | 0.0 |
| アクリル酸メチル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.5 | 0.0 | 0.0 | 5.5 |
| (重合開始剤) | | | | | | | | | | |
| TMB | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.02 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| BHP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.02 | 0.0 | 0.0 |
| DIP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.02 | 0.05 |
| 遷元剤 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.036 | 0.012 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 |
| (重合副資材) | | | | | | | | | | |
| 粒徑調節剤 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| キレート化剤 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| 酸素捕捉剤 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 乳化剤 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 | 4.68 |
| 分子量調節剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 重合温度 (°C) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 重 合 率 % | 25 | 25 | 25 | 22 | 26 | 30 | 26 | 20 | 15 | 26 |
| 重 合 時間 (Hr) | 5 | 10 | 20 | 45 | 47 | 50 | 47 | 41 | 20 | 36 |
| ゲルの割合 (%) | 0.8 | 0.2 | 0.3 | 1.1 | 0.4 | 1.3 | 0.3 | 0.9 | - | 7.1 |
| 分子量 (万) | 17.9 | 19.2 | 18.5 | 18.2 | 19.3 | 18.2 | 19.3 | 18.5 | 5.2 | 10.8 |

【0030】表1から、半減期10時間を得るための温度が130℃以上の過酸化物以外の過酸化物を用いた場合には、重合途中で触媒活性が失われてしまい、重合率が上がらなくなることがわかる。これに対して、本発明

によれば、重合反応初期から終了まで触媒活性が持続し、ほぼ一定の速さで重合反応することができ、しかも高分子量で、ゲルの割合の少ないラテックスが得られることがわかる。